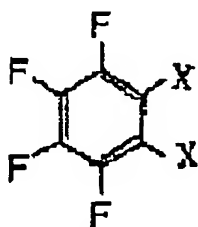
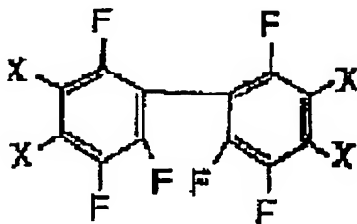


PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

☐ Include in patent order**MicroPatent® Worldwide PatSearch:** Record 1 of 1

I



II

Family Lookup

JP10001457

**PRODUCTION OF HEXAFLUOROBIPHENYL-3,3',4,4'-TETRACARBOXYLIC ACID
PRECURSOR**

UBE IND LTD

Inventor(s): ;NODA YUMITATSU ;HONMA TAKASHI

Application No. 08153750 , Filed 19960614 , Published 19980106

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply produce the subject compound useful as an intermediate raw material for highly functional fluororesins in a high yield by reacting a tetrafluorobenzen-o- dicarboxylic

acid precursor with an alkali metal iodide in a polar solvent.

SOLUTION: A tetrafluorobenzene-o-dicarboxylic acid precursor of formula I (X is CN or COOR; R is a 1-5C alkyl) (e.g. tetrafluorobenzene-o-dicarbonitrile) is reacted with an alkali metal iodide of the formula MI (M is an alkali metal) (preferably sodium iodide or potassium iodide) in a polar solvent (preferably dimethylformamide) to provide 2,2',5,5',6,6'-hexafluorobiphenyl-3,3',-4, 4'- tetracarboxylic acid precursor of formula II. In the reaction, the alkali metal iodide is preferably used in an amount of 0.9-1.5 times based on the compound of formula I and the polar solvent is preferably used in an amount of 300-5000ml based on 1mol compound of formula I and the reaction is preferably carried out at 100-150°C for 0.5-8hr.

Int'l Class: C07C06976 C07C067343 C07C25330 C07C25550

MicroPatent Reference Number: 000034532

COPYRIGHT: (C) 1998 JPO



PatentWeb
Home



Edit
Search



Return to
Patent List



Help

For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1457

(43) 公開日 平成10年(1998) 1 月 6 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/76			C 0 7 C 69/76	A
67/343			67/343	
253/30		9357-4H	253/30	
255/50		9357-4H	255/50	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-153750

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 6 月14日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号

(72) 発明者 野田 結実樹

山口県宇部市大字小串1978番地の 5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 本間 貴志

山口県宇部市大字小串1978番地の 5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(54) 【発明の名称】 ヘキサフルオロビフェニル- 3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸前駆体の製造方法

(57) 【要約】

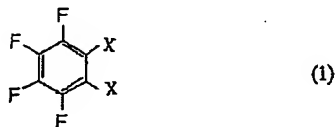
【課題】 高性能フッ素化樹脂用中間原料の 2, 2', 5, 5', 6, 6' -ヘキサフルオロビフェニル- 4, 4' -テトラカルボン酸前駆体の収率良い製造方法を提供する。

【解決手段】 テトラフルオロフタロニトリルとアルカリ金属ヨード化物とを反応させる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体と

【化1】



(X=CNまたはCOOR、R=炭素数1-5のアルキル基)

下記一般式(2)で示されるアルカリ金属ヨード化物と

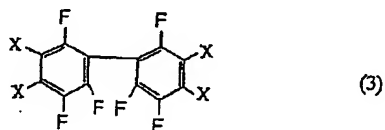
【化2】



(M=アルカリ金属)

極性溶媒中で反応させることを特徴とする下記一般式(3)で示される2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体の製造方法。

【化3】



(X=CNまたはCOOR、R=炭素数1-5のアルキル基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐熱性、耐光性、低吸水性、低誘電率等に優れた高機能性フッ素化樹脂の中間原料として有用な2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体の製造方法に関する。

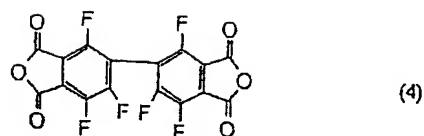
【0002】

【従来の技術】近年、樹脂の高機能化への要求が益々高くなってきている。特に電子産業分野では高耐熱性、低吸水性、低誘電率などの物性を併せ持つ機能材料が切望されている。

【0003】これらの要求に応え得る材料としてフッ素化ポリイミドを挙げることができ、その芳香族テトラカルボン酸成分としてフッ素化テトラカルボン酸二無水物が知られている。その中の一つとして、下記式(4)で示される2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物が知られている。

【0004】

【化4】



【0005】この2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物は通常2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸を無水化して製造される。

【0006】これらの合成法としては、二件が知られているのみである。一つは米国特許第3440277号(1969年)明細書に記載の方法である。前記特許明細書には、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラメチルエステル、および2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の製造例が記載されている。しかし前記明細書に記載の方法は、合成途中でポリフルオロ芳香族リチウム化合物を経由する多段階を要する合成法であり、この化合物は取り扱いに特別の考慮が必要でありコスト高を招くため、工業的製造方法としては不利である。

【0007】他の方法は特開平3-101673号公報に記載に記載の方法である。この方法は4-ブromo-3, 5, 6-トリフルオロフタロニトリルと銅粉とを用い、ウルマン(Ullmann)反応で3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-4, 4'-ビフタロニトリルを合成する方法である。そして、同公報には、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-4, 4'-ビフタロニトリルを加水分解、無水化して3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-4, 4'-ビフタル酸二無水物がほぼ定量的に得られることが記載されている。

【0008】この方法は、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-4, 4'-ビフタロニトリル(2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリル)の製造工程で大過剰の銅が必要であり、しかも収率が18%程度と低く工業的製造方法として満足のいくものではない。

【0009】つまり、これまでは2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の合成中間体として有用である2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルや2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ

アルキルエステルなどの2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体を収率良く製造でき、工業的に実施可能な製造方法はなかったのである。

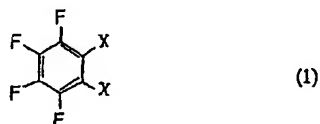
【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の合成中間体として有用な前記の2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体を収率良く製造でき、工業的に実施可能な製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、下記一般式(1)で示されるテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体と

【化5】



(X=CNまたはCOOR、R=炭素数1-5のアルキル基)

下記一般式(2)で示されるアルカリ金属ヨード化物とを

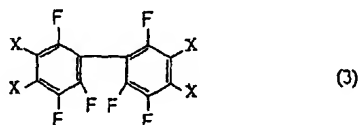
【化6】



(M=アルカリ金属)

極性溶媒中で反応させることを特徴とする下記一般式(3)で示される2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体の製造方法に関する。

【化7】



(X=CNまたはCOOR、R=炭素数1-5のアルキル基)

【0012】前記のテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体としては、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボニトリル、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸ジメチルエステル、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸ジエチルエステル、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸ジプロピルエステル、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸ジブチルエステル等が挙げられる。これらの化合物は、例えばフロロケ

ム社(イギリス)、東京化成株式会社、アルドリッチ社(アメリカ)等で購入可能な公知の化合物である。

【0013】この発明では前記のテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体とアルカリ金属ヨード化物とを反応させることが重要であり、これによって全く予想外にカップリング反応が進行し、位置異性体の生成が実質的になく2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体を得ることができるのである。

【0014】前記のアルカリ金属ヨード化物としては、沃化リチウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化ルビジウム、沃化セシウムを挙げることができ、反応性、経済性等を考慮すると沃化ナトリウム、沃化カリウムが好ましい。使用するアルカリ金属ヨード化物の量は、前記のテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体に対して0.5~2倍モル程度、特に0.9~1.5倍モル程度が好ましい。この範囲外の使用量では2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体の収率が著しく低下する。

【0015】前記の極性溶媒としては種々の溶媒が使用可能であるが、反応性および溶解性を考慮すれば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることができ、特にジメチルホルムアミドが好ましい。使用する極性溶媒の量は、前記のテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体1モルに対して100~10000ml、特に300~5000ml程度が好ましい。

【0016】また反応温度は70℃以上でかつ使用する溶媒の沸点以下の範囲の温度が適当であり、100~150℃程度が好ましい。温度が低すぎると前記のテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボン酸前駆体の転化率が低く、温度が高すぎると2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体の収率が低下する。反応時間は0.1~15時間程度、特に0.5~8時間程度が好ましい。また、反応系は窒素などの不活性ガス置換して行うことが好ましい。

【0017】反応後、カラムクロマトグラフィーを用いて、あるいは芳香族系炭化水素溶媒やアルコール類により再結晶して、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体を得ることができる。

【0018】この方法によって得られる2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体、例えば2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルは2,

2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の合成中間体として使用することができる。この2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルから2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸を経て2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフタル酸二無水物への転換は、常法によって加水分解、無水化することによって行うことができる。

【0019】

【実施例】以下、この発明の実施例を示す。

実施例1

還流冷却管を備え付けた100ml三つ口フラスコにテトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボニトリル(融点: 86℃、フロロケム社)5.0g(25.0mmol)、および沃化カリウム4.15g(25.0mmol)を仕込みフラスコ内を窒素置換した。これにジメチ

$\delta = -104.60$ (2F)

$-117.850 - 117.907$ (2F)

$-129.069 - 129.119$ (2F)

【0021】実施例2

沃化カリウムに代えて沃化ナトリウムを使用した以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。反応後ガスクロマトグラフィーで分析したところ、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジニトリルの転化率53%、選択率51%で2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルを得た。

【0022】実施例3

実施例1と同様の反応をジメチルスルホキシドを溶媒として用いた以外は同じ条件で行った。反応後ガスクロマトグラフィーで分析したところ、テトラフルオロベンゼ

ルホルムアミド35mlを加え、140℃で3時間反応した。反応液をガスクロマトグラフィー(OV17カラム、島津製作所製)で分析したところ、テトラフルオロベンゼン-*o*-ジカルボニトリルの転化率63%、選択率83%で2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルが生成していた。

【0020】反応混合物を室温まで冷却後、酢酸エチル150mlを加え、この溶液を3%塩酸水溶液、次いで10%チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。酢酸エチルを留去後、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/トルエン:ヘキサン=7:3)で精製し、2.10gの2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルを得た。収率は46%である。この生成物の分析値は以下の通りである。

MS測定、 M^+ : 362

^{19}F NMR測定(400MHz:基準物質 CF_3COO $\text{H} - 76.5$ ppm 溶媒 $\text{DMSO-}d_6$)

ン-*o*-ジニトリルの転化率35%、選択率42%で2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボニトリルを得た。

【0023】

【発明の効果】この発明によって、高機能性フッ素化樹脂の中間原料として有望な2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸前駆体、例えば2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラニトリルを工業的に実施可能な簡便な方法で高収率で製造することが可能である。